

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 753 986**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **96 11892**

⑤1 Int Cl⁶ : C 10 M 143/02, C 10 M 143/04, 145/08, 145/10, F 04 B
53/18

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 30.09.96.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : ELF ANTAR FRANCE SOCIETE
ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BARBARIN RAYMOND et THIEBAUX
JEAN MARIE.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 03.04.98 Bulletin 98/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : ELF AQUITAINE PRODUCTION.

⑤4 LUBRIFIANT POUR HYPERCOMPRESSEUR ET PROCEDE D'OBTENTION.

⑤7 Huile lubrifiante pour hypercompresseur contenant au
moins une base lubrifiante caractérisée en ce qu'elle
contient de 0,3 à 30% en poids d'au moins un polymère du
groupe constitué par les polyoléfinés obtenues à partir
d'éthylène et de propylène, et les copolymères de ces oléfi-
nés.

FR 2 753 986 - A1



La présente invention concerne une huile lubrifiante pour hypercompresseur d'oléfine, et son procédé d'obtention, cette huile lubrifiante étant particulièrement adaptée à la fabrication de polyéthylène basse densité homopolymères et copolymères.

Les hypercompresseurs utilisés dans la fabrication des polyéthylènes basse densité sont constitués d'un piston (plongeur) dans une chemise, une lubrification étant nécessaire au contact de ces deux éléments pour éviter le grippage. Dans ces hypercompresseurs, on comprime l'éthylène ou un mélange d'éthylène avec une autre monomère pour former de nombreux copolymères, et cela à une pression supérieure à 100 bars. Le lubrifiant, injecté à graissage perdu entre en contact avec le monomère ou les monomères et, par conséquent, avec le polymère en formation. Or, le ou les monomères présents peuvent avoir une action délavante vis-à-vis de l'huile lubrifiante dans le cylindre de l'hypercompresseur. Un tel délavage en supprimant le film lubrifiant conduit au grippage du contact chemise/piston. Pour compenser cet effet, le lubrifiant utilisé doit pouvoir résister au lavage par le ou les monomères. Ainsi, on préfère utiliser un lubrifiant très peu soluble dans le ou les monomère(s) et efficace vis-à-vis de la lubrification du contact chemise/piston.

Parmi les lubrifiants connus pour les hypercompresseurs utilisés pour la fabrication de polyéthylène, les huiles synthétiques sont généralement préférées. D'une part, il est connu de prendre des huiles synthétiques telles que les polyglycols purs non additivés ou encore les huiles blanches dites codex, épaissies par des polybutènes. Les polyglycols présentent l'avantage d'avoir une faible solubilité dans l'éthylène procurant ainsi une durée de vie cylindre/piston importante. Cependant ils présentent des inconvénients liés à leurs caractéristiques physicochimiques : problème d'odeur du produit fini, collage des films de polyéthylène (blocking), diminution des propriétés diélectriques du polyéthylène (gêne pour leur

utilisation dans les câbles électriques notamment) et enfin leur coût généralement supérieur aux huiles minérales.

La présente invention vise donc à résoudre ces inconvénients, notamment à limiter le coût de la lubrification, à supprimer l'odeur et surtout à limiter la formation de film d'huile en surface des sacs de polyéthylène, à garder de bonnes propriétés diélectriques au produit fini tout en maintenant une durée de vie chemise piston importante.

La présente invention a donc pour objet une huile lubrifiante pour hypercompresseur contenant au moins une base lubrifiante caractérisée en ce qu'elle contient de 0,3 à 30 % en poids d'au moins un polymère du groupe constitué par les polyoléfines obtenues à partir d'éthylène, de propylène et des copolymères de ces oléfines.

Par base lubrifiante on entend le composé hydrocarboné majeur de l'huile lubrifiante qui sera additivé.

Les bases lubrifiantes selon l'invention sont choisies parmi les huiles minérales d'origine pétrolière, les huiles synthétiques du groupe constitué par les polyglycols, leurs esters et les poly- α -oléfines, les huiles végétales et leur mélange. Dans un mode préféré de l'invention, ces bases minérales sont des huiles minérales blanches codex et des poly- α -oléfines.

Comme les huiles lubrifiantes contiennent des polymères de l'éthylène et du propylène dans leur composition, elles présentent de faibles coefficients de frottement, sont partiellement insolubles dans les monomères et elles résistent au délavage par ces monomères. En outre, ces huiles n'ajoutent pas d'odeur au produit fini.

Les polymères de l'invention sont des polymères de densité voisine des huiles dans lesquelles ils sont dispersés, de masse molaire moyenne en poids comprise entre 20.000 et 100.000. Ils se présentent sous la forme de poudre, de granulés ou de particules micronisées.

Dans un mode préféré de l'invention, ces polymères sont choisis parmi les polyéthylènes, les polypropylènes,

les polyéthylènevinylacétates (EVA), les éthylènevinylacrylates, les éthylènevinylméthacrylates (EVM) et les polyéthylèneacrylates (EDA ou éthylène dérivé acrylique).

5 Dans un mode de réalisation de l'invention, l'huile lubrifiante est constituée de 80 à 99% en poids d'une huile minérale blanche codex et de 1 à 20% en poids de polyéthylène basse densité.

10 Selon la présente invention, on peut rajouter à la dite huile lubrifiante les additifs classiquement utilisés notamment des additifs anti-usures, anti-rouille, des passivateurs des métaux jaunes et des inhibiteurs de polymérisation (KILLER).

15 Un deuxième objet de l'invention est le procédé de fabrication de l'huile lubrifiante qui consiste à faire fondre, sous agitation, le polymère dans l'huile à une température supérieure ou égale à 100 °C, à faire refroidir le mélange ainsi constitué à température ambiante. Dans un mode préféré du procédé selon l'invention, la température de
20 fusion est choisie supérieure à 140 °C.

Pour expliciter les avantages de la présente invention, des exemples sont donnés ci-après à titre illustratif mais non limitatif.

25 EXEMPLE I

Le présent exemple vise à montrer la supériorité des huiles lubrifiantes de l'invention au regard du grippage comparés aux produits de l'art antérieur.

30 Plusieurs échantillons selon l'invention ont été préparés et sont référencés par X ; les échantillons comparatifs de l'art antérieur sont appelés C. Le tableau I ci-après donne la composition des différents échantillons testés.

TABLEAU I

Echantillon	Composition
T = témoin.	Huile blanche ELF ^(a)
X1	Huile blanche ELF ^(a) + 1% polyéthylène
X2	Huile blanche ELF ^(a) + 2% polyéthylène
X3	Huile blanche ELF ^(a) + 6% polyéthylène
X4	Huile blanche ELF ^(a) + 20% polyéthylène
C1	Huile blanche ELF ^(a) + 40% polybutène
C2	Huile blanche A ^(b) + 40% polybutène
C3	Huile blanche B ^(b) + 40% polybutène
C4	Huile polybutène de grade ISO 220

^(a) Huiles blanches ELF = huiles blanches paraffiniques
codex/grade 68

5 ^(b) Huiles blanches A et B = huiles du commerce

Tous ces échantillons ont été testés sur une machine FALEX extrême pression, dérivée de la méthode FORD EUBJI 1A. Cet essai consiste à faire tourner un cylindre à
10 290 tours/mn entre deux mors qui l'enserrent, et à mesurer le couple de frottement à chaque palier de 445 Newton jusqu'au grippage.

Chaque palier, maintenu pendant 60 secondes, correspond à un coefficient de frottement ; on retient la
15 valeur du palier avant grippage.

Le tableau II ci-après rassemble les résultats des tests.

TABLEAU II

Echantillon	Palier avant grippage (N)	Couple de frottement avant grippage (Ncm)
T	445	80
X1	890	76
X2	1335	90
X3	1780	126
X4	1780	118
C1	890	112
C2	890	108
C3	890	110
C4	445	96

5

Pour des concentrations inférieures en polymères, les produits selon l'invention montrent une meilleure lubrification et un coefficient de frottement plus faible.

REVENDICATIONS

- 1 - Huile lubrifiante pour hypercompresseur contenant au
5 moins une base lubrifiante caractérisée en ce qu'elle
contient de 0,3 à 30 % en poids d'au moins un polymère du
groupe constitué par les polyoléfines obtenues à partir
d'éthylène et de propylène, et les copolymères de ces
oléfines.
- 10 2 - Huile lubrifiante selon la revendication 1 caractérisée
en ce que au moins une base lubrifiante est choisie parmi
les huiles minérales d'origine pétrolière, les huiles
synthétiques du groupe constitué par les polyglycols, les
15 esters et les poly- α -oléfines, et les huiles végétales et
leur mélange.
- 3 - Huile lubrifiante selon la revendication 2 caractérisée
en ce que les bases lubrifiantes sont des huiles minérales
20 blanches codex, et les poly- α -oléfines.
- 4 - Huile lubrifiante selon les revendications 1 à 3
caractérisée en ce que les polymères l'invention sont des
polymères de densité voisine à celle des huiles dans
25 lesquelles ils sont solubilisés, de masse molaire moyenne en
poids comprise entre 20.000 et 100.000.
- 5 - Huile lubrifiante selon les revendications 1 à 4
caractérisée en ce que les polymères se présentent sous la
30 forme de poudre, de granulés ou de particules micronisées.
- 6 - Huile lubrifiante selon les revendications 1 à 5
caractérisée en ce que les polymères sont choisis parmi les
polymères et copolymères de l'éthylène et du propylène,
35 éventuellement substitués, plus particulièrement les
polyéthylènes, les polypropylènes, les
polyéthylènevinylacétates (EVA), les éthylènevinylacrylates,

les éthylènevinylméthacrylates (EVM) et les polyéthylèneacrylates (EDA).

7 - Huile lubrifiante selon les revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle est constituée de 80 à 99 % en poids d'une huile minérale blanche codex et de 1 à 20% en poids de polyéthylène basse densité.

8 - Procédé de fabrication de l'huile lubrifiante selon les revendications 1 à 7 consistant à faire fondre, sous agitation, le polymère dans l'huile à une température supérieure ou égale à 100 °C, de préférence supérieure à 140°C, et à faire refroidir le mélange ainsi constitué à température ambiante.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2753986

N° d'enregistrement
national

FA 533646
FR 9611892

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 694 603 A (WITCO CORPORATION) * page 7, ligne 7 - ligne 8 * * page 3, ligne 37 - ligne 54 * ---	1-4,6
X	GB 710 109 A (STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY) * page 2; exemple VI * * page 3; exemple VIII * ---	1-4,6-8
X	GB 2 018 820 A (NTN TOYO BEARING COMPANY) * page 2, ligne 6 - ligne 13 * * page 3, ligne 18 - ligne 21 * ---	1,2,4-6, 8
X	GB 767 002 A (CALIFORNIA RESEARCH COMPANIES) * abrégé * ---	1-4,6
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7640 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 76-74926X XP002030023 & JP 51 095 408 A (MITSUBISHI OIL CO) , 21 Août 1976 * abrégé * ---	1,2,6
A	DE 42 29 383 A (TECHNOL MINERALÖL-VEREDLUNGS-GESELLSCHAFT) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C10M
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
23 Avril 1997		Hilgenga, K
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 (04.82) (P/M/CL)